# **EPOXY RESIN**

Publication number: JP1009216

Publication date: 1989-01-12

Inventor: MURAI TAKAAKI; SAKAI KATSUHISA

Applicant: DAICEL CHEM

Classification:

- international: C07D303/14; C07D303/04; C08G59/04; C08G59/34;

C07D303/00; C08G59/00; (IPC1-7): C07D303/04;

C07D303/14; C08G59/34

- European:

**Application number:** JP19870203919 19870817

Priority number(s): JP19870203919 19870817; JP19860198131 19860826

Report a data error here

## Abstract of JP1009216

PURPOSE:To obtain an epoxy resin which is excellent in heat resistance, weather resistance and water resistance, by submitting 4-vinylbicyclo[2,2,1]hept-1-ene oxide to a ring opening polymn. in the presence of an org. active hydrogen as an initiator and then epoxidizing the product. CONSTITUTION:4-Vinylbicyclo[2,2,1]hept-1-ene oxide is submitted to a ring opening polymn. in the presence of an org. active hydrogen compd. (e.g., trimethylolpropane) as an initiator to give an unsatd. compd. of formula I (where R1 is an org. compd. residue having I active hydrogen atoms; n1-nI are each 0.1-100, and their sum is 1-100; I is 1-100; A is of formula 11). This unsatd. compd. is then reacted with an epoxidizing agent (e.g., peracetic acid) to give an epoxy resin formula IV (where B is of the formula V; X is of the formula III, -CH=CH2, etc.) contg. at least one group of formula III. This resin is favorably used as a resin for sealing semiconductors.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

.

**Family list** 

12 family members for: JP1009216

Derived from 6 applications

Edio Crossipa

1 Polyether compounds, epoxy resins and processes for production thereof.

Inventor: MURAI TAKAAKI (JP); SAKAI KATSUHISA Applicant: DAICEL CHEM (JP)

(JP)

**EC:** C08G59/02; C08G59/34; (+1)

**IPC:** *C08G59/02; C08G59/34; C08G65/14* (+6)

**Publication info: DE3889998D D1** - 1994-07-14

2 Polyether compounds, epoxy resins and processes for production thereof.

Inventor: MURAI TAKAAKI (JP); SAKAI KATSUHISA Applicant: DAICEL CHEM (JP)

(JP)

**EC:** C08G59/02; C08G59/34; (+1)

IPC: co8G59/02; co8G59/34; co8G65/14 (+6)

**Publication info: DE3889998T T2** - 1994-11-03

3 Polyether compounds, epoxy resins and processes for production thereof.

tnereot.

Inventor: MURAI TAKAAKI; SAKAI KATSUHISA

**Applicant:** DAICEL CHEM (JP)

**EC:** C08G59/02; C08G59/34; (+1)

**IPC:** *C08G59/02; C08G59/34; C08G65/14* (+6)

**Publication info: EP0303759 A2** - 1989-02-22 **EP0303759 A3** - 1989-07-19

**EP0303759 B1** - 1994-06-08

**4** EPOXY RESIN

Inventor: MURAI TAKAAKI; SAKAI KATSUHISA Applicant: DAICEL CHEM

EC:

IPC: co7D303/14; co7D303/04; co8G59/04

(+6)

**Publication info: JP1009216 A** - 1989-01-12

**JP2089742C C** - 1996-09-02

**JP7119269B B** - 1995-12-20

**5 EPOXY RESIN** 

**Inventor:** SAKAI KATSUHISA; MURAI TAKAAKI

**EC:** C08G59/02; C08G59/34; (+1)

Applicant: DAICEL CHEM

EC:

**IPC:** *C08G59/24; C08G59/04; C08G59/20* (+3)

IPC: *C08G59/02; C08G59/34; C08G65/14* (+4)

Publication info: JP2089743C C - 1996-09-02 JP2255826 A - 1990-10-16

**JP7119270B B** - 1995-12-20

6 Polyether compounds, epoxy resins and processes for production thereof

Inventor: MURAI TAKAAKI (JP); SAKAI KATSUHISA Applicant: DAICEL CHEM (JP)

(JP)

Publication info: US4841017 A - 1989-06-20

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

of an a 

# ⑲ 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

#### ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭64-9216

Solnt Cl.4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和64年(1989)1月12日

C 08 G 59/34 C 07 D 303/04 303/14

NHU

6681 - 4 J7252-4C

7252-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

**匈発明の名称** 

エポキシ樹脂

即特 昭62-203919

昭62(1987) 8月17日 23出

優先権主張

發昭61(1986)8月26日勁日本(JP)勁特願 昭61-198131

70発 明者 村 井

明

広島県大竹市玖波 4 丁目13-5 広島県大竹市玖波6丁目8-5

⑫発 明 者

願

创出

酒井

ダイセル化学工業株式

勝 寿

大阪府堺市鉄砲町1番地

会社

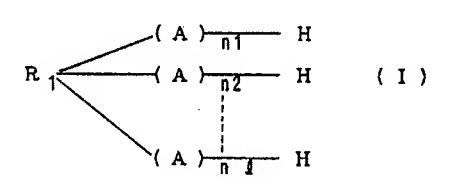
#### 明 細

1. 発明の名称

エポキシ樹脂

2. 特許請求の範囲

一般式(I)で表わされる不飽和化合物をエポ キシ化剤と反応させて得られる一般式(II)で表 わされるエポキシ樹脂

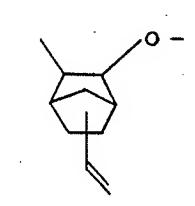


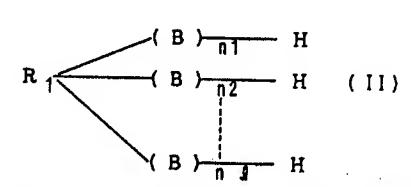
但し、R<sub>1</sub> は』ケの活性水素を有する有機化 合物残基。

n1、n2 ···· n 1 は 0 又 は 1 ~ 1 0 0 の **整数で、その和が1~100である。** 

』は1~100の整数を表わす。

Aは次式で表わされる





但し、R1は1個の活性水素を有する有機化 合物残基, n1,n2,... ng は0~100の 整数でその和が1~100である。

』は1~100の整数を表わす。

Bは次式で表わされる.

$$X \Leftrightarrow -C H - C H_{2}, -C H = C H_{2}$$

$$-C H - C H_{2}$$

$$O H O R_{2}$$

R<sub>2</sub> はH、アルキル基、カーボアルキル基、カーボアリール基のいずれか1つであるが、

を式(II)で表わされた樹脂中に少なくとも1個以上含む).

#### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は、耐熱性、耐熱性、耐水性に優れた新

塩素を含まず電気特性、耐熱性に優れたエポキ シ樹脂としては脂環式エポキシ樹脂がある。

これらは5 異環、6 異環のシクロアルケニル骨格を有する化合物のエポキシ化反応によって製造されている。

これらの樹脂のエポキシ基は、いわゆる、内部 エポキシ基であり、通常、酸無水物による加熱硬 化が行なわれているが、反応性が低いためポリア ミンによる常温硬化はできない。

そのため脂環式エポキシ樹脂の使用範囲を著しく狭いものにしている.

脂環式エポキシ樹脂としては(Ⅱ),(N)の 構造を有するものが工業的に製造され、使用され ている.(以下余白) 規な脂環式エポキシ樹脂に関する.

### [ 従来技術]

産業界において現在最も広く使用されているエボキシ樹脂はピスフェノールとエピクロルヒドリンとの反応によって製造される、いわゆる、エピービス型エポキシ樹脂である。

この樹脂は液体から固体まで幅広い製品が得られ、しかもエポキシ基の反応性は高く、ポリアミンで常温硬化できるという利点を有している.

しかしながら、その硬化物は耐水性に優れ、強 朝であるという特徴があるにもかかわらず耐候性 が悪いこと、耐トラッキング特性など電気的質が 悪いこと、熟変形温度が低いことなどの欠点があ

とくに最近、超しSIなどの封止用樹脂にフェノールやノボラック樹脂とエピクロルヒドリンと反応させたエボキシ樹脂が使用されているが、樹脂中に塩素が数100ppm含まれ、それが電気部品の電気特性を悪くするなどの問題が起きている。

### [発明が解決しようとする問題点]

(Ⅲ)はその粘度が非常に低いことゆえに耐熱性エポキシ希釈剤に使用されているが、毒性が強く作業者の皮膚が苦しくかぶれるという問題がある.

(N)は不純物が少なく、色相が低く、その硬化物の熱変形温度は高いが、エステル結合にもとずく耐水性の悪さが問題となっている。

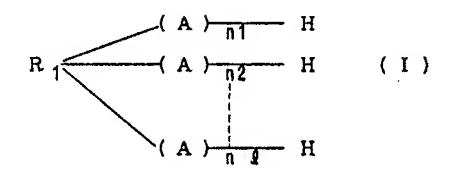
さらに(II).(IV)はいずれも低粘度のエボキシ樹脂であるためトランスファー成形などの固形エポキシ樹脂の成形システムを適用することができない.

このような背景から特開昭60-166675 号公報にてオキシシクロヘキサン骨格を有する新 規な脂環式エポキシ樹脂が提案された.

その後、本発明者らはオキシシクロヘキサン骨格の代わりにノルボルネン骨格を導入することにより、より優れた特性を有する脂環式エポキシ樹脂を製造し得ることを見出し、本発明に到達した、 (以下余白) (発明の構成)

すなわち、本発明は

「一般式(I)で表わされる不飽和化合物をエポキシ化剤と反応させて得られる一般式(II)で表わされるエポキシ樹脂



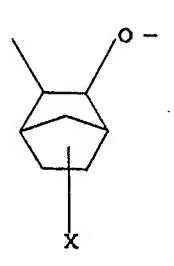
但し、R<sub>1</sub>は』ケの活性水業を有する有機化合物残基。

n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>……n<sub>1</sub>は0又は1~100の 整数で、その和が1~100である。 1は1~100の整数を表わす。

Aは次式で表わされる。(以下余白)

但し、R<sub>1</sub> は 個の活性水素を有する有機化合物残基、n1,n2,...n<sub>g</sub> は0~100の 整数でその和が1~100である.

』は1~100の整数を表わす。 Bは次式で表わされる、(以下余白)



$$X \stackrel{\text{l}\pm}{=} C \stackrel{\text{H}}{=} C$$

R<sub>2</sub> はH、アルキル基、カーボアルキル基、カーボアリール基のいずれか1つであるが、 - C H - C H。

を式(II)で表わされた樹脂中に少なくとも1個以上含む)」

である。(以下余白)

次に本発明について詳述する。

本発明の(II)式で表わされる新規エボキシ樹脂において、R<sub>1</sub>は活性水素を有する有機物残基であるが、その前駆体である活性水素を有する有機物としては、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、チオール類等があげられる。

アルコール類としては、1 価のアルコールでも 多価アルコールでもよい。

例えばメタノール、エタノール、プロパノール、 アクノール、ペンタノール、ヘキサノール、オク タノール等の脂肪族アルコール、エチレングリコール、ジェチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジアロピレングリコール、イブタンジオール、インチルグリン・ シオール、オキシピバリンとオペンチルグリール、オキシピバリンとオール、オキシクロヘキサンジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ボリグリセリン、ドリメチ

ェニルメタン、イソホロンジアミン、トルエンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジア ミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテト ラミン、エタノールアミン等がある。

チオール類としてはメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、フェニルメルカプタン等のメルカプト類、メルカプトプロピオン酸のメルカプトプロピオン酸ではメテル、例えばエチレングリコールジメルカプトプロピオン酸等があげられる。

さらにその他、活性水素を有する化合物としてはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ピニル部分加水分解物、デンプン、セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒロキシエチルセルロース、アクリルポリオールといった。スチレンアリルアルコール共重合樹脂、スチレンーマレイン酸共重合樹脂、アルキッド樹脂、

ロールアロバン、トリメチロールエタン、ペンタ エリスリトール、ジベンタエリスリトールなどの 多価アルコール等がある。

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、カテコール、ピロガロール、ハイドロキノン・ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピスフェノールト、4,4'ージヒドロキシペンプフェノン、ピスフェノールS、フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂等がある。

カルボン酸類としてはギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、動植物油の脂肪酸、フマル酸、マレイン酸、ドデカン2酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ポリアクリル酸、フタル酸、オリアクリル酸等がある。また乳酸、クエン酸、オキシカプロン酸等、水酸基とカルボン酸を共に有する化合物もあげられる。

アミン類としてはメチルアミン、エチルアミン、 プロピルアミン、ブチルアミン、ベンチルアミン、 ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチ ルアミン、ドデシルアミン、4,4'ージアミノジフ

ポリエステルポリオール樹脂、ポリエステルカルポン酸樹脂、ポリカプロラクトンポリオール樹脂、ポリプロピレンポリオール、ポリテトラメチレングリコール等がある。

また、活性水素を有する化合物は、その骨格中に不飽和2重結合を有していても良く、具体例としては、アリルアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、3-シクロヘキセンメタノール、テトラヒドロフタル酸等がある。

この場合、エポキシ樹脂の一般式(II)において不飽和2重結合は全部または1部がエポキシ化された構造ものとなる。

一般式(I) における $n_1$ 、 $n_2$  …… $n_3$  は 0 または  $1 \sim 1$  0 0 の整数である.

その和が1~100であるが、100以上では 融点の高い樹脂となり取り扱いにくく、実際上は 使用できるようなものとはならない。

』は1~100までの整数である。

式(II)におけるBの置換基Xのうち、

- CH-CH2 を少なくとも1個以上含むこと

が、必須であるが、 - C.H - C.H.2

が多ければ多い程好ましい。

は少なければ少ない程好ましい.

すなわち、本発明においては、置換基Xは - CH-CH<sub>2</sub>

が主なものである。

本発明の(II)式であらわされる新規エポキシ 樹脂の製造は、活性水素を有する有機化合物を開 始剤にし4ービニルビシクロ[2,2,1]ヘア タンー1ーエンオキシドを開環重合させることに よって得られるポリエーテル樹脂、すなわち、ビ ニル基側鎖を有するポリエーテル化合物を過酸等 の酸化剤でエポキシ化することによって製造する ことができる。

0%、好ましくは0.1~5%の範囲で使用することができる。

反応温度は-70~200℃、好ましくは-3 0℃~100℃である。

反応は溶媒を用いて行なうこともできる。

溶媒としては活性水素を有しているものは使用 することができない。

すなわち、アセトン、メチルエチルケトン、メ チルイソブチルケトンのようなケトン類、ペンゼ ン、トルエン、キシレンのような芳香族溶媒その 他エーテル、脂肪族炭化水素、エステル類等を使 用することができる。

さて、このようにして合成したビニル基側鎖を 有するポリビシクロへアテンオキシド重合体をエポキシ化剤によってエポキシ化し、本発明の式 (I)の新規エポキシ樹脂を製造することを特徴 としている。

エポキシ化剤としては、過酸類およびハイドロ パーオキサイド類を用いることができる.

過酸類としては過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、

4ービニルビシクロ[2,2,1]ヘアタンー 1ーエンオキシドはブタジエンとシクロペンタジ エンのデイールスアルダー反応によって得られる 4ーピニルビシクロ[2,2,1]ヘアタンー1 ーエンを過酢酸などによって部分エポキシ化する ことによって得られる。

4ービニルビシクロ[2,2,1]へアタンー 1ーエンオキシドを活性水素存在下に重合させる ときには触媒を使用することが好ましい。

触媒としてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ピペラジン等のアミン類、ピリジン類、イミダゾール類等の有機塩基酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸類、硫酸、塩酸等の無機酸、ナトリウムメチラート等のアルカリ金属カート類、KOH、NaOH等のアルカリ類、BF3、ZnC42、 A4C43、類のアルコラート類、C42、 A4C43、類のC44、等のルイス酸又はそのコンプレックス類、トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等の有機金属化合物をあげることができる。

これらの触媒は出発原料に対して0.01~1

トリフルオロ過酢酸等を用いることができる。

このうち特に過酢酸は工業的に安価に入手可能で、かつ安定度も高く、好ましいエポキシ化剤である。

ハイドロパーオキサイド類としては、過酸化水 素、ターシャリブチルハイドロパーオキサイド、 クメンパーオキサイド等を用いることができる。

エポキシ化の際には必要に応じて触媒を用いることができる。

たとえば過酸の場合、炭酸ソーダなどのアルカ リや硫酸などの酸を触媒として用い得る.

また、ハイドロバーオキサイドの場合、タングステン酸と苛性ソーダの混合物を過酸化水素とあるいはモリブデるいは有機酸を過酸化水素と、あるいはモリブデンヘキサカルボニルをターシャリブチルハイドロバーオキサイドと使用して触媒効果を得ることができる。

エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて溶媒使用の有無や反応温度を調節して行なう。

用いるエポキシ化剤の反応性によって使用でき

る反応温度域は定まる.

好ましいエポキシ化剤である過酢酸についてい えば0~70℃が好ましい.

0℃以下では反応が遅く、70℃では過酢酸の 分解がおきる。

又,ハイドロパーオキサイドの1例であるターシャルプチルバイドロパーオキサイド/モリブデン二酸化物ジアセチルアセトナート系では同じ理由で20℃~150℃が好ましい。

溶媒は原科粘度の低下、エポキシ化剤の希釈に よる安定化などの目的で使用することができる.

過酢酸の場合であれば芳香族化合物, エーテル化合物, エステル化合物, ケトン化合物などを溶 媒として用いることができる.

不飽和結合に対するエポキシ化剤の仕込みモル 比は不飽和結合をどれくらい残存させたいかなど の目的に応じて変化させることができる。

エボキシ基が多い化合物が目的の場合, エボキシ化剤は不飽和基に対して等モルかそれ以上加えるのが好ましい.

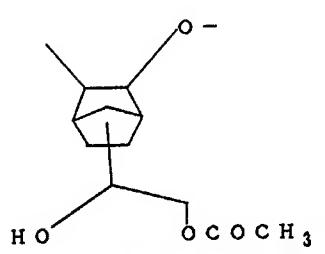
0―および変性された置換基の3者の比は

エポキシ化剤の種類、エポキシ化剤オレフィン 結合のモル比、反応条件によって定まる。

変性された置換基はエポキシ化剤が過酢酸の場合、下の様な構造のものが主であり、生成したエポキシ基と副生した酢酸から生じる。(以下余白)

ただし、経済性、及び次に述べる副反応の問題から2倍モルを越えることは通常不利であり、過 酢酸の場合1~1.5倍モルが好ましい。

がエポキシ化剤と反応を起こした結果,変性された置換基が生じ,目的化合物中に含まれてくる。 目的化合物中の置換基(以下余白)



目的化合物は濃縮等の通常の化学工学的手段によって反応粗液から取り出すことができる。

## (発明の効果)

このようにして得られた本発明のエボキシ樹脂 はフエノールノボラック樹脂やその他の硬化剤に よって架橋させることによってその塩素不純物の 低さから優れたLSI対止材料として用いること ができる。

> 又コイルの合浸などのエポキシドの従来の用途 の代替としても重合度などを自由に調節すること により性能を適合させることができる長所を有し ている。

> 更にLEDや半導体の封止材料、塗料などの幅 広い用途に適用できる。

以下に実施例を挙げて本発明を説明する. 合成例

Re Same

[4-ビニルビシクロ[2,2,1]へアター1-エンオキシドの合成]

4-ビニルビシクロ[2,2,1]ヘプター1 -エン1697.4g (14.15モル)を反応 器に仕込み、これに過酢酸1075.8g (14. 15モル)を酢酸エチル溶液として反応温度を4 0℃に保って5.5時間に耳って滴下した. 過 酢酸の仕込み終了後、40℃でさらに1時間熟成した.

得られた反応粗液を蒸溜水で良く洗浄した。

有機層を蒸溜塔にを用いて精溜することにより 透明な液体を得た.

この液体の沸点は25 Torrで9.1 ℃であった・生成物の赤外線吸収スペクトルにより分析した結果、810 cm、1270 cmにエポキシ基の吸収が存在すること、さらに、1640 cm、1820 cm にピニル基の吸収が残っていること、また、NMRによる解析により下式で示される4ービニルビ

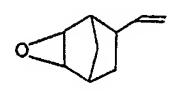
と、さらには1640cm-1,1820cm-1のビニル基の吸収が残存していること、また、NMRによる解析により本化合物は以下の構造であることが確認された。

「但し、Aは以下の構造式を表わし、 n1.n2,n3=平均5である。

$$C H = C H_2$$

この化合物80gを酢酸エチルに溶解して反応

シクロ [2,2,1] ヘアター1-エンオキシド であることが確認された。



### 実施例

トリメチロールプロパンタ・8 g (0・073 モル)、4ーピニルビシクロ[2,2,1]へア ター1ーエンオキシド150g(1・1モル)に BF3エーテラート13・05g(0・092モル)の酢酸エチル溶液を50℃で混合し、ガスクロマトグラフィー分析で4ーピニルビシクロ[2,2]1]へアター1ーエンオキシドの転化率が99%以上になるまで反応させた。

得られた反応粗液を加えて水洗し,次に有機物 層を濃縮して粘稠液体を得た。

生成物の赤外線吸収スペクトルにおいて、原料に見られた810、1270  $cm^{-1}$ のエポキシ基による吸収が無くなっていること、1080、11  $50cm^{-1}$ にエーテル結合による吸収が存在するこ

器に仕込み、これに過酢酸42gを酢酸エチル溶液として2時間にわたって滴下した。

この間反応温度は50℃に保った。

過酢酸の仕込み終了後、50℃でさらに4時間 熟成した。

反応粗液に酢酸エチルを追加し、蒸溜水で洗い、 続いて有機層を濃縮し、粘稠な液体を得た。この 化合物はオキシラン酸素含有率が5.77%で赤 外線吸収スペクトルで1250cm<sup>-1</sup>にエポキシ基 による特性吸収が見られた。

さらに1640 cm  $^{-1}$ に残存ビニル基による吸収が見られること、さらに3400 cm  $^{-1}$ に $^{-1}$ 

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社

## 手 続 補 正 書(自発)

昭和62年11月25日

75

特許庁長官 小川 邦夫 殿

- 事件の表示
   昭和62年特許願第203919号
- 発明の名称
   エポキシ樹脂
- 3. 補正をする者事件との関係特許出願人郵便番号590

住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地 名 称 (290) ダイセル化学工業株式会社 代表者 久保田 美文

4. 補正の対象 明細費の発明の詳細な説明の概

> で 「・・・5ーピニルピシクロ[2,2,1] ヘプトー2ーエン・・」 に修正する。

(4) 明細書第23頁3行目~4行目,23頁20 行目~24頁1行目,24頁下から13行目 ~下から12行目,24頁下から9行目~下 から8行目の

「・・・4ービニルビシクロ[2,2,1] ヘアター1ーエンオキシド・・・」

「・・・5ービニルビシクロ[2,2,1] ヘアトー2ーエン・・・」 に修正する。

(5) 明細書第16頁12行目の 「・・・有機塩基酸・・・」 を 「・・・有機塩基類・・・」 に修正する・

(6) 明細書第20頁5行目の

5. 補正の内容

(1)明細費の第15頁下から6行目~下から5行目,第16頁1行目~2行目,第16頁7行目~8行目の

「・・・4-ビニルビシクロ[2,2,1] ヘアタン-1-エンオキシド・・・」 を

「・・・5ービニルビシクロ[2,2,1] ヘプトー2ーエンー2ーオキシド・・・」 に修正する。

(2)明和書第16頁4行目~5行目の 「・・・4-ビニルビシクロ [2,2,1] ヘプタン-1-エン・・」 を

「・・・5ーピニルビシクロ[2,2,1] ヘプトー2ーエン・・」 に修正する。

(3)明細書第23頁5行目~6行目の 「・・・4ーピニルビシクロ[2,2,1] ヘプター1ーエン・・」

「・・・エポキシ価・・・」 を 「・・・エポキシ化・・・」 に修正する.

(7) 明細書第21頁下から5行目の「・・・エポキシ化剤オレフィン」を 「・・・エポキシ化剤とオレフィン」に修正する。